

(3)

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949
(WiGBL S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
10. NOVEMBER 1952

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 855 263

KLASSE 12q GRUPPE 3

B 6791 IV c / 12q

Dipl.-Chem. Dr. Helmut Dierichs, Leverkusen-Wiesdorf
ist als Erfinder genannt worden

Der Miterfinder hat beantragt, nicht genannt zu werden

Badische Anilin- & Soda-Fabrik
(I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft »In Auflösung«),
Ludwigshafen/Rhein

Verfahren zur Herstellung aliphatischer Diamine

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 19. Oktober 1943 an
Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet
(Ges. v. 15. 7. 51)

Patentanmeldung bekanntgemacht am 6. März 1952
Patenterteilung bekanntgemacht am 11. September 1952

Es ist bekannt, daß man Hexamethylendiamin aus Adipinsäuredinitril durch Reduktion mit Wasserstoff, gegebenenfalls in Gegenwart von Ammoniak, herstellen kann. Dabei entsteht je nach den angewandten Bedingungen als Nebenprodukt mehr oder weniger Hexamethylenimin, und zwar bei höheren Temperaturen in größerer Menge.

Es wurde nun gefunden, daß man die Hydrierung aliphatischer Dinitride zu den entsprechenden Diaminen unter nur geringer Iminbildung auch mit den gewöhnlich höheren Temperaturen als Nickel

oder Kobalt erfordernden Eisenkatalysatoren ausführen kann, wenn diese durch Elemente der 1. bis 4. Gruppe des Periodischen Systems, wie Kalium, Magnesium, Calcium, Aluminium, Silicium, Bor usw., oder deren Verbindungen aktiviert sind. Besonders geeignet sind sogenannte Schmelzkatalysatoren, d.h. durch Schmelzen von Eisen im Sauerstoffstrom hergestellte Katalysatoren, die zweckmäßig vor dem Schmelzen mit aktivierenden Zusätzen, wie Silicium oder Titan, gegebenenfalls zusammen mit Alkaliverbindungen, versehen werden, ferner sogenannte Sinterkatalysatoren, die

durch Sintern von Eisen oder einer Eisenverbindung bei Temperaturen oberhalb 500°, aber unterhalb des Schmelzpunktes des Eisens oder der jeweiligen Eisenverbindung, vorzugsweise in Gegenwart reduzierender Gase, insbesondere Wasserstoff, erhalten werden. Auch Fällungskatalysatoren, d. h. durch Fällen unlöslicher Verbindungen des Eisens aus den Lösungen seiner Salze (z. B. durch Fällen von Eisenhydroxyd aus einer Ferrinitratlösung mittels Ammoniaks) und Reduktion der getrockneten Niederschläge hergestellte Katalysatoren, die die obengenannten aktivierenden Zusätze enthalten, sind sehr geeignet. Ebenso kann man Gemische der erwähnten Katalysatoren verwenden, wobei man die verschiedenen Komponenten z. B. in einer Kugelmühle miteinander vermischen kann. Vor der Verwendung zur Hydrierung werden die Katalysatoren möglichst weitgehend reduziert, z. B. durch Anwendung eines starken Wasserstoffstromes bei erhöhter Temperatur.

Je nach ihren mechanischen Eigenschaften lassen sich diese Eisenkatalysatoren in verschiedener Weise verwenden; z. B. kann man die mechanisch festen und körnigen Schmelzkatalysatoren in das Umsetzungsgefäß einfüllen und die umzusetzenden Dinitrile flüssig im Gegenstrom zum Wasserstoff darüber herabrieseln lassen oder gemeinsam mit dem Wasserstoff von unten nach oben hindurchführen. Die Fällungskatalysatoren können in den flüssigen Ausgangsstoffen suspendiert werden. Gegenüber den bisher für die Umsetzung verwendeten Nickel- oder Kobaltkatalysatoren haben die Eisenkatalysatoren die wesentlichen Vorteile, daß Eisen unbeschränkt zur Verfügung steht und ihre Herstellung wesentlich billiger ist, namentlich gegenüber den Raney-Metallen, für welche erhebliche Mengen Aluminium und Natronlauge verbraucht werden.

Man kann die Umsetzung der Dinitrile zu den entsprechenden Diaminen, z. B. von Adipinsäuredinitril zu Hexamethylendiamin, in einzelnen Ansätzen oder fortlaufend ausführen; zweckmäßig arbeitet man in Gegenwart von Ammoniak, um die Bildung von Iminen zurückzudrängen. Die Umsetzung findet bei Temperaturen zwischen 50 und 200°, besonders vorteilhaft zwischen 100 und 160°, und bei Drucken zwischen 80 und 300 at und mehr, vorzugsweise zwischen 120 und 220 at statt. Weitere Beispiele von Dinitrilen, die sich nach der Erfindung vorteilhaft in die entsprechenden Diamine überführen lassen, sind Bernsteinsäuredinitril, Sebacinsäuredinitril usw.

Beispiel 1

55 1 Raumteil eines Katalysators, der durch Schmelzen eines Gemisches von 95 Gewichtsteilen Eisenpulver, 3,5 Gewichtsteilen Aluminiumoxyd, 1,15 Ge-

wichtsteilen Calciummoxyd und 0,35 Gewichtsteilen Kaliumnitrat im Sauerstoffstrom bei 1500° und Zerkleinern der beim Erkalten erstarrten Schmelze erhalten wurde, wird 24 Stunden lang bei 400° mit stündlich 3000 Raumeilen Wasserstoff reduziert.

500 Gewichtsteile Adipinsäuredinitril (97%ig) werden zusammen mit 50 Gewichtsteilen des so hergestellten Eisenkatalysators und 250 Gewichtsteilen wasserfreien Ammoniaks in einem Druckgefäß unter Röhren auf 120° erhitzt. Dann wird Wasserstoff mit 200 at aufgepreßt und das Aufpressen so lange wiederholt, bis keine Druckabnahme mehr festzustellen ist. Nach dem Erkalten wird der Katalysator abfiltriert, das Imin mit Wasserdampf abdestilliert und das zurückbleibende Diamin unter verminderter Druck destilliert. Es werden 13 Gewichtsteile Hexamethylenimin und 495 Gewichtsteile Hexamethylendiamin erhalten, entsprechend einer Ausbeute an Hexamethyldiamin von 95,2% der Theorie.

Zum Vergleich wird in entsprechender Weise das Adipinsäuredinitril mit 50 Gewichtsteilen eines aus einer Aluminiumkobaltlegierung nach Raney hergestellten Kobaltkatalysators mit Ammoniak auf 120° erhitzt und mit bei 200 at aufgepreßtem Wasserstoff behandelt. Die Ausbeute an Hexamethylendiamin beträgt hierbei 93,1% der Theorie.

Beispiel 2

Durch ein auf 120° erhitztes Druckrohr werden bei 200 at über 150 Raumeile des nach Beispiel 1 angewandten Katalysators ständig 20 Raumeile Adipinsäuredinitril (97%ig), 20 Raumeile Ammoniak (flüssig) und 10 000 Raumeile Wasserstoff geführt. Bei einmaligem Durchsatz beträgt der Umsatz zum Hexamethylendiamin 78,1% der Theorie. Außerdem entstehen 7,8% Hexamethylenimin. Es verbleiben 10,7% unverändertes Adipinsäuredinitril und 3,4% höhersiedende Produkte. Ammoniak und Wasserstoff werden im Kreislauf geführt; das gebildete Imin und das noch verwendbare Dinitril werden mit frischem Dinitril wieder über den Katalysator geleitet.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung aliphatischer Diamine durch katalytische Reduktion der entsprechenden Dinitrile in flüssiger Phase unter Druck, dadurch gekennzeichnet, daß man Eisenkatalysatoren benutzt, die durch Elemente der 1. bis 4. Gruppe des Periodischen Systems oder deren Verbindungen aktiviert sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart von Ammoniak arbeitet.